

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-319686
(P2002-319686A)

(43) 公開日 平成14年10月31日 (2002. 10. 31)

(51) Int.Cl.⁷
H 0 1 L 31/04

識別記号

F I
H 0 1 L 31/04

データベース(参考)
E 5 F 0 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-124839(P2001-124839)

(22) 出願日 平成13年4月23日 (2001. 4. 23)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 島川 伸一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 根上 卓之

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100095555

弁理士 池内 寛幸 (外5名)

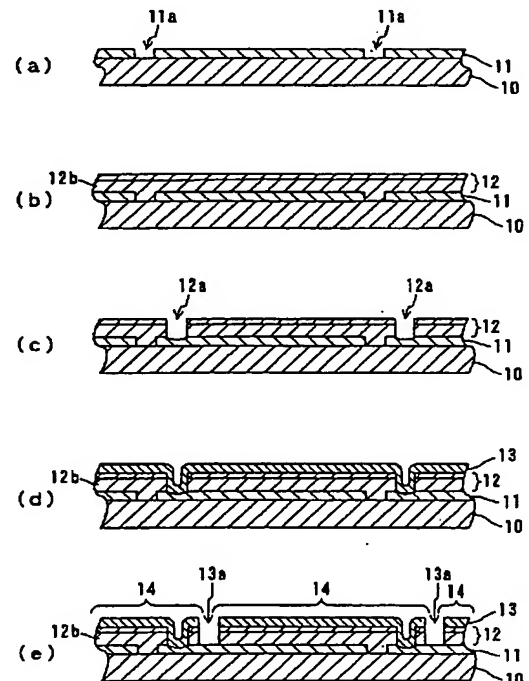
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 集積型薄膜太陽電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 特性が高い集積型薄膜太陽電池を製造できる製造方法を提供する。

【解決手段】、第1の電極膜11を短冊状に分割する工程と、第1の電極膜11上に接合を含む薄膜12を形成する工程と、薄膜12の一部をストライプ状に除去して溝12aを形成することによって、薄膜12を短冊状に分割する工程と、第2の電極膜13を形成する工程と、第2の電極膜13の一部をストライプ状に除去して短冊状に分割する工程とを含む。薄膜12は、第1の電極膜11と接触するように配置された、I b族元素とIII b族元素とVI b族元素とを含む化合物半導体層12bを含む。そして、第3の工程において、第1の電極膜11のうち溝12aの底部に位置する表面部分を除去する。



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 直列接続された 2 以上の太陽電池ユニットセルを基板上に形成する集積型薄膜太陽電池の製造方法であって、

前記基板上に第 1 の電極膜を形成したのち、前記第 1 の電極膜の一部をストライプ状に除去して前記第 1 の電極膜を短冊状に分割する第 1 の工程と、

前記第 1 の電極膜上に接合を含む薄膜を形成する第 2 の工程と、

前記薄膜の一部をストライプ状に除去して溝を形成することによって、前記薄膜を短冊状に分割する第 3 の工程と、

前記薄膜上および前記薄膜が除去されて露出している前記第 1 の電極膜上に第 2 の電極膜を形成する第 4 の工程と、

前記第 2 の電極膜の一部をストライプ状に除去して前記第 2 の電極膜を短冊状に分割する第 5 の工程とを含み、前記薄膜が、前記第 1 の電極膜と接触するように配置された、I b 族元素と III b 族元素と VI b 族元素とを含む化合物半導体層を含み、

前記第 3 の工程において、前記第 1 の電極膜のうち前記溝の底部に位置する表面部分を除去することを特徴とする集積型薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項 2】 前記第 1 の工程において、モリブデンを用いて前記第 1 の電極膜を形成する請求項 1 に記載の集積型薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項 3】 前記 VI 族元素がセレンであり、前記第 1 の電極膜と前記化合物半導体層との界面に、モリブデンとセレンとを含む化合物が形成されている請求項 2 に記載の集積型薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項 4】 前記第 3 の工程において、レーザビームを用いて前記薄膜の一部と前記表面部分とを除去する請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の集積型薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項 5】 前記第 3 の工程において、ダイヤモンド・ライク・カーボン、単結晶ダイヤモンド、または多結晶ダイヤモンドで表面がコーティングされた鋼材からなる工具を用いたメカニカルパターニング法によって、前記薄膜の一部と前記表面部分とを除去する請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の集積型薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項 6】 前記第 3 の工程において、前記第 1 の電極膜のうち除去される前記表面部分の深さが $0.03\mu\text{m}$ ~ $0.2\mu\text{m}$ の範囲内である請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の集積型薄膜太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、I b 族元素と III b 族元素とと VI b 族元素とを含む化合物半導体薄膜を用いた集積型薄膜太陽電池の製造方法に関する。

2

【0002】

【従来の技術】 従来から、I b 族と III b と VI b 族元素とからなる化合物半導体薄膜（カルコバライト構造半導体薄膜）である CuInSe_2 (CIS)、これに Ga を固溶した Cu(In, Ga)Se_2 (CIGS)、または CuInS_2 を光吸収層に用いた薄膜太陽電池モジュールの構造および製造方法について報告がなされている（たとえば、13TH EUROPEAN PHOTOVOLTAIC SOLAR CONFERENCE 1995 P. 1451-1455）。このような CIS 薄膜太陽電池においては、基板上に複数のユニットセルを直列接続した集積型構造が一般である。

【0003】 従来の集積型薄膜太陽電池の製造方法について、図 5 を参照しながら一例を説明する。

【0004】 まず、図 5 (a) に示すように、絶縁性基板 1 上に下部電極膜 2 となる Mo 膜をスパッタリング法によって形成した後、連続発振のレーザビーム L1 を照射することによって、上記 Mo 膜等をストライプ状に除去して短冊状の下部電極膜 2 を形成する。その後、図 5 (b) に示すように、蒸着法、スパッタリング法または化学浴析出法によって、p 形 CuInSe_2 薄膜と n 形 CdS 膜との積層膜からなる半導体膜 3 を形成する。その後、図 5 (c) に示すように、メカニカルパターニング法によって、半導体膜 3 をストライプ上に除去する。その後、図 5 (d) に示すように、上部電極膜 4 として透明導電膜、たとえば ZnO 膜や ITO 膜を形成する。そして、図 5 (e) に示すように、メカニカルパターニング法によって上部電極膜 4 を短冊状に分割する。このようにして、集積型薄膜太陽電池が形成される。図 5 (e) の集積型薄膜太陽電池では、各ユニットセル 5 の上部電極膜 4 が、隣接するユニットセル 5 の下部電極膜 2 と接続することによって、各ユニットセル 5 が直列接続している。

【0005】 図 5 (c) および図 5 (e) の工程において、メカニカルパターニング法による薄膜の分割は、カッターナイフやニードルのようなものを用いて薄膜の一部を除去することによって行われる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、図 5 (c) の工程において半導体膜 3 のみをストライプ状に除去する従来の製造方法には、以下の課題があった。

【0007】 一般に、p 形半導体層である CuInSe_2 (CIS) や Cu(In, Ga)Se_2 (CIGS) と下部電極膜 2 である Mo 膜との界面には、MoSe₂ 層が存在することが知られている（たとえば、Jpn. J. Appl. Phys. 38, L71 (1998)）。MoSe₂ 層は、p 形 CIGS/Mo 界面のヘテロ接触をショットキー型からオーミック型に改善すると考えられている。しかし、Mo に比べて MoSe₂ は高抵抗である。このため、下部電極膜 2 と上部電極膜 4

(3)

との接続部分に MoSe_2 層が存在すると、接続抵抗が高くなって太陽電池の特性が低下してしまうという問題がある。従来の製造方法では、鉄などによって形成されたニードル等を用いてメカニカルパターニングを行って、下部電極膜2と上部電極膜4との界面に形成される化合物の除去が十分ではなかった。

【0008】上記問題を解決するため、本発明は、特性が高い集積型薄膜太陽電池を製造できる製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の集積型薄膜太陽電池の製造方法は、直列接続された2以上の太陽電池ユニットセルを基板上に形成する集積型薄膜太陽電池の製造方法であって、前記基板上に第1の電極膜を形成したのち、前記第1の電極膜の一部をストライプ状に除去して前記第1の電極膜を短冊状に分割する第1の工程と、前記第1の電極膜上に接合を含む薄膜を形成する第2の工程と、前記薄膜の一部をストライプ状に除去して溝を形成することによって、前記薄膜を短冊状に分割する第3の工程と、前記薄膜上および前記薄膜が除去されて露出している前記第1の電極膜上に第2の電極膜を形成する第4の工程と、前記第2の電極膜の一部をストライプ状に除去して前記第2の電極膜を短冊状に分割する第5の工程とを含み、前記薄膜が、前記第1の電極膜と接触するように配置された、Ib族元素とIIIb族元素とVIb族元素とを含む化合物半導体層を含み、前記第3の工程において、前記第1の電極膜のうち前記溝の底部に位置する表面部分を除去することを特徴とする。上記製造方法によれば、第3の工程において、第1の電極膜と化合物半導体層との界面に形成される抵抗率が高い化合物層を除去できるため、特性が高い太陽電池を製造できる。

【0010】上記製造方法では、前記第1の工程において、モリブデンを用いて前記第1の電極膜を形成してもよい。

【0011】上記製造方法では、前記VI族元素がセレンであり、前記第1の電極膜と前記化合物半導体層との界面に、モリブデンとセレンとを含む化合物が形成されていてもよい。

【0012】上記製造方法では、前記第3の工程において、レーザービームを用いて前記薄膜の一部と前記表面部分とを除去してもよい。

【0013】上記製造方法では、前記第3の工程において、ダイヤモンド・ライク・カーボン、単結晶ダイヤモンド、または多結晶ダイヤモンドで表面がコーティングされた鋼材からなる工具を用いたメカニカルパターニング法によって、前記薄膜の一部と前記表面部分とを除去してもよい。

【0014】上記製造方法では、前記第3の工程において、前記第1の電極膜のうち除去される前記表面部分の

深さが $0.03\mu\text{m}\sim 0.2\mu\text{m}$ の範囲内であってもよい。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。

【0016】本発明の製造方法は、直列接続された2以上の太陽電池ユニットセルを基板上に形成する集積型薄膜太陽電池の製造方法である。この製造方法では、まず、図1(a)に示すように、基板10上に第1の電極膜11を形成したのち、第1の電極膜11の一部をストライプ状に除去して溝11aを形成し、これによって第1の電極膜11を短冊状に分割する(第1の工程)。図1(a)の工程後の、第1の電極膜11の平面図を図2に示す。図2に示すように、第1の電極膜11は、溝11aによって短冊状に分割される。

【0017】基板10は、少なくとも第1の電極膜11側の表面が絶縁性の基板である。具体的には、たとえば、ガラス基板やポリイミド基板、または、表面に絶縁層を形成したステンレス基板などを用いることができる。第1の電極膜11としては、モリブデン(Mo)膜を用いることができる。第1の電極膜11の厚さは、たとえば、 $0.3\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ の範囲内である。第1の電極膜11は、スパッタリング法や蒸着法によって形成できる。溝11aは、連続発振のレーザービームを第1の電極膜11に照射することによって形成できる。照射するレーザービームは、たとえば、Nd:YAGレーザー(波長: 1064nm)、またはNd:YAGレーザーの第2高調波(波長: 532nm)である。

【0018】その後、図1(b)に示すように、第1の電極膜11上に、接合を含む薄膜12を形成する(第2の工程)。薄膜12は、第1の電極膜11を覆うように形成される。薄膜12は、pn接合やpin接合を含む。薄膜12は、第1の電極膜11と接触するように配置された、Ib族元素とIIIb族元素とVIb族元素とを含む化合物半導体層12bを含む。第1の電極膜11上にp形の化合物半導体層12bが形成され、その上には、通常、n形半導体層として、II族元素とVI族元素とを含む化合物層が形成される。II族元素とVI族元素とを含む化合物としては、たとえば、CdS、ZnO、Zn(O, OH)、Zn(O, OH, S)などを用いることができる。化合物半導体層12bは、蒸着法やスパッタリング法によって形成できる。また、n形半導体層は、化学浴析出法やスパッタリング法によって形成できる。なお、p形の半導体層またはn形半導体層に隣接するように形成されたバッファ層などを含んでもよい。

【0019】化合物半導体層12bは、カルコパイライト構造化合物半導体からなり、Ib族元素としてCuを用い、IIIb族元素としてInおよびGaから選ばれる少なくとも1つの元素を用い、VIb族元素としてSeおよびSから選ばれる少なくとも1つの元素を用いて形成

(4)

5

できる。具体的には、 CuInSe_2 や、 In の一部を Ga で置換した Cu(In, Ga)Se_2 や、これらの Se の一部を S で置換した半導体を用いることができる。第1の電極膜11と化合物半導体層12b(薄膜12)との界面には、両者を構成する元素の化合物層(図示せず。以下、化合物層Bという場合がある。)が形成される。たとえば、第1の電極膜11がモリブデンからなる場合には、モリブデンとVI族元素との化合物からなる層(たとえば、 MoSe_2 層)が形成される。

【0020】その後、図1(c)に示すように、薄膜12の一部をストライプ状に除去して溝12aを形成し、これによって薄膜12を短冊状に分割する(第3の工程)。溝12aは、溝12aによって第1の電極膜11の一部が露出するような位置に形成され、たとえば、溝11aに隣接するように形成される。

【0021】第3の工程においては、薄膜12の一部に加えて、第1の電極膜11のうち溝12aの底部に位置する表面部分を除去する。すなわち、溝12aの下方に位置する第1の電極膜11の表面の一部を除去する。これによって、第1の電極膜11と薄膜12との界面に形成された化合物層Bを除去できる。第1の電極膜11のうち、除去される表面部分の深さ(厚さ)は、 $0.03\mu\text{m}\sim 0.2\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。なお、第1の電極膜11の表面部分の除去は、薄膜12の一部の除去(溝12aの形成)と同時に進めてもよいし、薄膜12の一部を除去したのちに、別個に行ってもよい。

【0022】溝12aは、連続発振のレーザービームを用いたレーザーパターニング法や、膜を除去するための除去工具を用いたメカニカルパターニング法によって形成できる。レーザーパターニング法を用いる場合には、波長が $240\text{nm}\sim 1100\text{nm}$ の範囲内であるレーザービームを用いることが好ましい。メカニカルパターニング法を用いる場合には、除去工具として、ダイヤモンド・ライク・カーボン(Diamond Like Carbon)、単結晶ダイヤモンド、または多結晶ダイヤモンドで表面がコーティングされた鋼材からなる工具を用いることが好ましい。

【0023】その後、図1(d)に示すように、薄膜12上および薄膜12が除去されて露出している第1の電極膜11上に、第2の電極膜13を形成する(第4の工程)。第2の電極膜13は、溝12aの部分にも形成され、この溝12aの部分を通じて第1の電極膜11と第2の電極膜13とが電気的に接続される。本発明の製造方法では、第1の電極膜11の表面に形成された化合物層Bを第3の工程において除去するため、第1の電極膜11と第2の電極膜13との接触抵抗を低減できる。第2の電極膜13は、透光性導電膜からなり、具体的には、ITO(Indium Tin Oxide)または ZnO や、これらの積層膜を用いることができる。第

6

2の電極膜13は、スパッタリング法などによって形成できる。

【0024】その後、図1(e)に示すように、第2の電極膜13の一部をストライプ状に除去することによって溝13aを形成し、これによって第2の電極膜13を短冊状に分割する(第5の工程)。溝13aは溝12aに隣接するように形成される。なお、このとき第2の電極膜13の一部とともに、薄膜12の一部もストライプ状に除去してもよい。このようにして、直列接続された2以上の太陽電池ユニットセル14が基板上に集積され、集積型薄膜太陽電池を形成できる。各太陽電池ユニットの第2の電極膜13は、隣接する太陽電池ユニットセル14の第1の電極膜11と接続されており、これによって隣接する太陽電池ユニットが直接接続されている。

【0025】以下に、第3の工程において除去される第1の電極膜11の深さと、第1の電極膜11と第2の電極膜13との接触抵抗との関係について、11種類のサンプルを作製して評価した結果を示す。

【0026】サンプルの作製方法について、図3を参照しながら説明する。まず、絶縁性の基板30上に、第1の電極膜11として Mo 膜31(厚さ: $0.8\mu\text{m}$ 。ハッチングは省略する)を形成した。次に、 Mo 膜31上に、薄膜12として、 Cu(In, Ga)Se_2 膜と CdS 膜との積層膜32(ハッチングは省略する)を形成した。 Cu(In, Ga)Se_2 膜は蒸着法によって形成した。また、 CdS 膜は化学浴析法によって形成した。積層膜32の厚さは、 $1.8\mu\text{m}$ とした。そして、積層膜32にレーザービームを照射することによって、積層膜32の一部と Mo 膜31の表面側の一部とをともに同時に除去し、溝32aを形成した。このとき、レーザービームのパワーを10段階に変化させることによって、 Mo 膜31のうち除去された部分の深さbが異なる10種類のサンプルを作製した。各サンプルについて3枚ずつ、合計30枚作製した。また、比較のために、鉄製のニードルを用いたメカニカルパターニング法によって積層膜32のみを除去したサンプルも1種類(3枚)作製した。

【0027】これらの11種類(33枚)のサンプルについて、第2の電極膜13としてITO膜33(厚さ:約 $0.3\mu\text{m}$)をスパッタリング法で形成した。そして、 Mo 膜31上およびITO膜33上に、それぞれ、金からなる計測用の電極34を形成した。このようにして11種類(33枚)のサンプルを作製した。

【0028】得られたサンプルについて、各種類ごとに3枚ずつ接触抵抗を計測し、その平均から接触抵抗率を計算した。また、各サンプルについて、 Mo 膜31のうち除去された表面部分の深さbも測定した。深さbと接触抵抗率との関係について得られた結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

(5)

7

8

サンプルNo.	除去部分の深さb [nm]	接触抵抗率 [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
1	10	0.01
2	30	0.006
3	50	0.005
4	80	0.0038
5	100	0.0030
6	130	0.0022
7	170	0.0017
8	200	0.0012
9	250	0.0011
10	300	0.0011
11	除去せず	0.013

【0030】表1から明かなように、Mo膜31を除去した深さbが30nm (0.03 μm)を越えるあたりから、接触抵抗率が大きく改善されている。また、深さbが200nm (0.2 μm)を越えるあたりから、接触抵抗率にはほとんど変化がなかった。一般に、Mo膜上にCu(In, Ga)Se₂膜を蒸着した場合、両者の界面に形成されるMoSe₂層の厚さは、30nm～200nmだといわれている。そのため、200nm以上除去しても、接触抵抗率には大きな変化がないものと考えられる。

【0031】次に、第1の電極膜11と第2の電極膜13とが接触している部分の接触距離L_tについて検討する。図4に、第1の電極膜11と第2の電極膜13との接触部分の拡大図を示す（ハッチングは省略する）。なお、図4には、溝13aが溝12aと重なっている場合を示す。図4に示すように、接触距離L_tは、第1の電極膜11と第2の電極膜13とが接触している部分の、溝12aの長手方向に垂直な方向の距離である。

【0032】第2の電極膜13のシート抵抗を10 Ω/\square と仮定した場合、第1の電極膜11と第2の電極膜13との接触抵抗率が0.01 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ である場合には、接触距離L_tは300 μm 程度であることが好ましい。一方、接触抵抗率を0.01 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ から0.001 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ へと低減できた場合には、好ましい接触距離L_tを100 μm 程度に低減することができる。このように、第1の電極膜11と第2の電極膜13との接触抵抗率を低減することによって、必要な接触距離L_tを小さくできる。その結果、発電に寄与しない接続部の面積を減少させることができ、特性が高い太陽電池が得られる。また、第1の電極膜11と第2の電極膜13との接触抵抗率を下げることによって、太陽電池の直列抵抗を低減でき、特性が高い太陽電池が得られる。

【0033】以上、本発明の実施の形態について例を挙

げて説明したが、本発明は、上記実施の形態に限定されず本発明の技術的思想に基づき他の実施形態に適用することができる。

【0034】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の製造方法によれば、特性が高い集積型薄膜太陽電池を製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の集積型薄膜太陽電池の製造方法について一例を示す工程断面図である。

【図2】 図1に示した製造方法について一部の工程を示す平面図である。

【図3】 本発明の集積型薄膜太陽電池の製造方法について評価に用いたサンプルを示す断面図である。

【図4】 本発明の集積型薄膜太陽電池の製造方法で製造される太陽電池について一例の一部を示す断面図である。

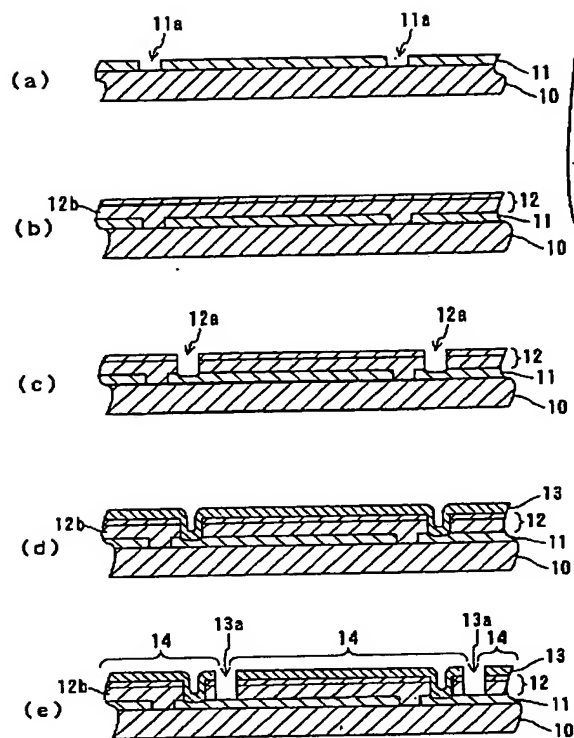
【図5】 従来の集積型薄膜太陽電池の製造方法について一例を示す工程断面図である。

【符号の説明】

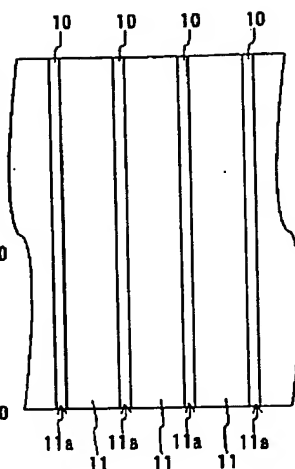
- 10 基板
- 11 第1の電極膜
- 11a、12a、13a 溝
- 12 薄膜
- 12b 化合物半導体層
- 13 第2の電極膜
- 14 ユニットセル
- 31 Mo膜
- 32 積層膜
- 33 ITO膜
- 34 電極
- L_t 接触距離

(6)

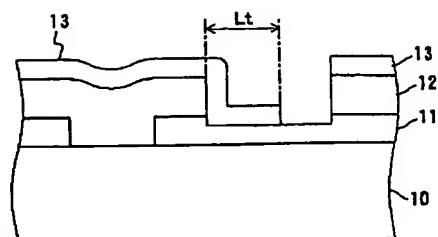
【図1】



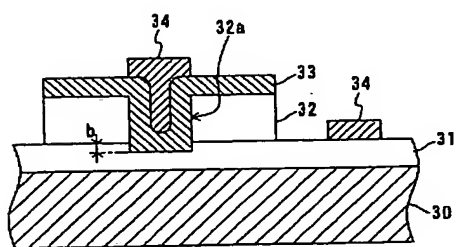
【図2】



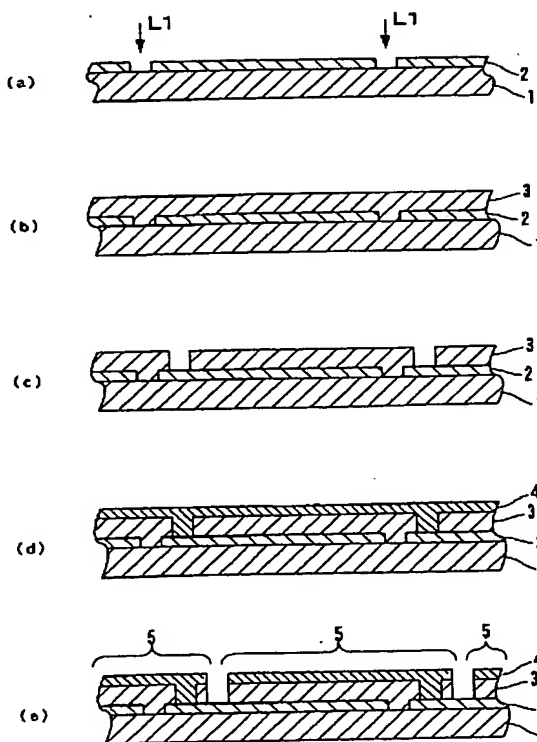
【図4】



【図3】



【図5】



(7)

フロントページの続き

(72)発明者 北川 雅俊
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 室 真弘
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
Fターム(参考) 5F051 AA10 CB27 CB28 EA16 FA04
FA06 GA03